

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: March 27, 2003

Application Number: Japanese Patent Application  
No. 2003-087066

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.  
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

December 19, 2003

Commissioner,  
Patent Office Yasuo IMAI  
(seal)

Certificate No. 2003-3105891

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   3 月 2 7 日  
Date of Application:

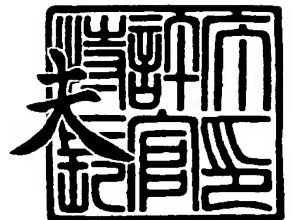
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 8 7 0 6 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 8 7 0 6 6 ]

出   願   人            信越化学工業株式会社  
Applicant(s):        松下電器産業株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 8 9 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021148

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D183/04  
H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 荻原 勤

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 浅野 健

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 岩淵 元亮

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区西九条春日町 1 9 松下電器産業株式会社 半導体事業本部プロセス開発センター内

【氏名】 中川 秀夫

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

**【氏名】** 笹子 勝

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000002060

**【氏名又は名称】** 信越化学工業株式会社

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000005821

**【氏名又は名称】** 松下電器産業株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100099623

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 奥山 尚一

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100096769

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 有原 幸一

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100107319

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 松島 鉄男

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100114591

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 河村 英文

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 086473

**【納付金額】** 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

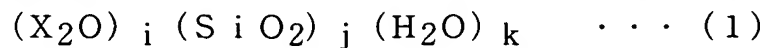
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法、多孔質膜、層間絶縁膜、及び半導体装置

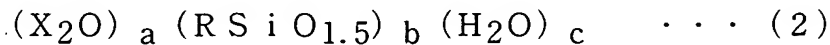
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で示されるケイ酸化合物と、



(式中、Xは独立してLi、Na、K、Rb、Cs又は四級窒素オニウムを表し、iとjとkは、独立して $0 < i \leq 1$ 、 $0 < j \leq 1$ 、 $0 \leq k \leq 2$ を満たす数である。)

一般式 (2) で示されるオルガノケイ酸化合物と



(式中、Rは独立して水素原子又は有機基を表し、Xは独立してLi、Na、K、Rb、Cs又は四級窒素オニウムを表し、aとbとcは、独立して $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1.5$ を満たす数である。)

の中から選ばれた少なくとも1種類の化合物を酸の存在下で縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物。

【請求項 2】 上記四級窒素オニウムが、炭素数1～20のアルキル基を有することを特徴とする請求項1に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 3】 上記Rが、炭素数が1～10の有機基であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の多孔質膜形成用組成物。

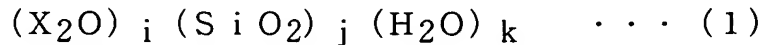
【請求項 4】 上記一般式 (1) で示されるケイ酸化合物が、ケイ酸テトラメチルアンモニウムであり、上記一般式 (2) で示されるオルガノケイ酸化合物が、メチルケイ酸テトラメチルアンモニウムであることを特徴とする請求項1に記載の多孔質膜形成用組成物。

【請求項 5】 請求項1乃至4のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、乾燥された塗布膜硬化のための加熱工程を含むことを特徴とする多孔質膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項1乃至4のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする多孔質膜。

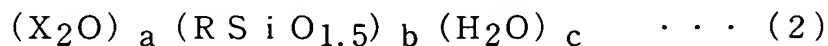
【請求項 7】 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項 8】 一般式 (1) で示されるケイ酸化合物と、



(式中、X は独立して Li、Na、K、Rb、Cs 又は四級窒素オニウムを表し、i と j と k は、独立して  $0 < i \leq 1$ 、 $0 < j \leq 1$ 、 $0 \leq k \leq 2$  を満たす数である。)

一般式 (2) で示されるオルガノケイ酸化合物と



(式中、R は独立して水素原子又は有機基を表し、X は独立して Li、Na、K、Rb、Cs 又は四級窒素オニウムを表し、a と b と c は、独立して  $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1.5$  を満たす数である。)

の中から選ばれた少なくとも 1 種類の化合物を酸の存在下で縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に有することを特徴とする半導体装置。

【請求項 9】 上記四級窒素オニウムが、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を有することを特徴とする請求項 8 に記載の半導体装置。

【請求項 10】 上記 R が、炭素数が 1 ～ 10 の有機基であることを特徴とする請求項 8 又は請求項 9 に記載の半導体装置。

【請求項 11】 上記一般式 (1) で示されるケイ酸化合物が、ケイ酸テトラメチルアンモニウムであり、上記一般式 (2) で示されるオルガノケイ酸化合物が、メチルケイ酸テトラメチルアンモニウムであることを特徴とする請求項 8 又は請求項 9 に記載の半導体装置。

【請求項 12】 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することを特徴とする請求項 8 乃至 11 のいずれかに記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の形成方法及び形成された多孔質膜、並びに多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

半導体集積回路の形成においては、その高集積化に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は、金属配線の電気抵抗と配線間の静電容量の積に比例する所謂RC遅延と呼ばれるものである。この配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間の容量を小さくすることが必要である。

このようにして配線金属の抵抗及び配線間容量を小さくする事によって、半導体装置は高集積化しても配線遅延を引き起こさなくなるため、半導体装置サイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

## 【0003】

金属配線の抵抗を小さくするために、最近では従来適用されてきたアルミニウムによる配線に対し、金属銅を配線として用いるデバイス構造が採用されるようになってきた。しかしこれのみでは高性能化に限界があり、配線間容量の低減が半導体のさらなる高性能化にとって急務となってきている。

## 【0004】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられる。このような低比誘電率の絶縁膜としては従来用いられてきたシリコン酸化膜に代えて多孔質膜の検討が行われており、特に比誘電率2.0以下の材料としては多孔質膜が唯一実用的な膜と言え、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

## 【0005】

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体溶液を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布



膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、成分が揮発した後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

#### 【0006】

第二の多孔質膜の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するかCVD法を行うことによってウェットゲルを形成した後、このウェットゲルから溶媒の蒸発速度を制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質膜を形成する方法が知られている。

#### 【0007】

第三の多孔質膜形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間多数の細孔を形成する方法が知られている。

#### 【0008】

さらに第四の方法として、特許文献1には、 $(A)(R')_nSi(OR'')_{4-n}$  ( $R'$ と $R''$ は一価の有機基で、 $n$ は0～2の整数)で表される成分、(B)金属キレート化合物、及び(C)ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

#### 【0009】

しかしながらこれらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。

即ち、第一の多孔質膜の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合成する必要があるのでコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

#### 【0010】

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要になるので、コストが高くなるという問題がある。さらに、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、このままでは吸湿性が高く著しい膜質の劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化するのである。工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法に

より形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマ CVD 装置とは異なる特殊な CVD 装置が必要になるので、やはりコストが高くなるという問題がある。

#### 【0011】

第三の多孔質膜形成方法は、シリカ微粒子同士の間に形成される細孔の径は、幾何学的に堆積されるシリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうため、多孔質膜の比誘電率を 2 以下にすることが困難であるという問題がある。

#### 【0012】

第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)の金属キレート化合物は、(A)、(C)の両成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であり必須であるが、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ちキレート成分なしで均一な溶液が形成でき、硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

#### 【0013】

このような従来用いられた多孔質の形成方法に対して、界面活性剤から形成されるミセルを鋳型にして、アルミノシリケートやシリカ等を縮合させ、構造を形成した後界面活性剤成分をか焼するか又は溶媒抽出することによって除去し、メソ孔（直径 2～50 nm の細孔）サイズのチャンネル構造を有する多孔体を形成できるということが見いだされてきた。例えば、稲垣らは界面活性剤を鋳型としてポリケイ酸塩を水中で反応させる方法を発表されている（非特許文献 1）。また、特許文献 2 では、界面活性剤を鋳型にしてテトラアルコキシシランを水中において酸性条件下反応させて基板上に塗布することによって 1～2 nm の細孔径を有するシリカ多孔体薄膜を形成させる方法が示されている。

#### 【0014】

しかし、これらの方法においても、第一の方法では粉末状の多孔体の形成は容易に可能であるものの、半導体デバイス製造のために用いられる基板上に薄膜として多孔体膜を形成することはできないという問題点がある。第二の方法では薄膜状に多孔体が形成可能であるが細孔配列方向の制御ができず、しかも広い面積

で均一な薄膜を形成する事ができないという問題がある。

#### 【0015】

さらに、特許文献3には、シリコンアルコキシドの酸加水分解縮合物と界面活性剤の混合物を pH 3 以下に調製し安定化したものを用いてシリカメソ多孔体薄膜を形成する方法が開示されている。

しかし、この場合においても、溶質濃度が規定されるために塗布膜厚を任意に制御することが困難であり実際の半導体製造プロセスに応用することは困難である。また、この溶液を水で希釈した場合には、塗布膜厚の制御は可能になるものの、シリカ成分の重縮合の速度が大きくなってしまい塗布液の安定性が失われるという問題がある。

#### 【0016】

一方、特許文献4や特許文献5などでは、シラン化合物の加水分解縮合により誘電特性に優れた塗布液を得ている。しかしながら、実際の半導体製造プロセスで使用するためには、5 GPa 以上弾性率が必要とされているが、これらの発明においても十分な機械的強度があるとはいえない。

#### 【0017】

以上のように、従来の材料では熱処理工程において膜質の劣化が生じたり、コストが高くなるという問題を有していた。また、多孔質膜を形成する際に塗布性能が悪いという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないという問題を有していた。

このように、半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線における RC 遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

#### 【0018】

##### 【特許文献1】

特開 2000-44875 号公報

**【特許文献 2】**

特開平 9-194298 号公報

**【特許文献 3】**

特開 2001-130911 号公報

**【特許文献 4】**

特開 2001-110529 号公報

**【特許文献 5】**

特開 2001-203197 号公報

**【非特許文献 1】**

J. Chem. Soc. Chem. Commun., p 680, 1993

**【0019】****【発明が解決しようとする課題】**

以上の問題に鑑みて、本発明は、通常の半導体プロセスに用いられる方法によって、容易に、任意に制御された膜厚の薄膜が形成可能であり、機械的強度及び誘電特性に優れた多孔質膜形成用塗布液を提供することを目的とする。また、本発明は、この多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

**【0020】****【課題を解決するための手段】**

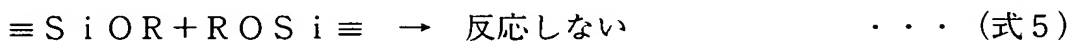
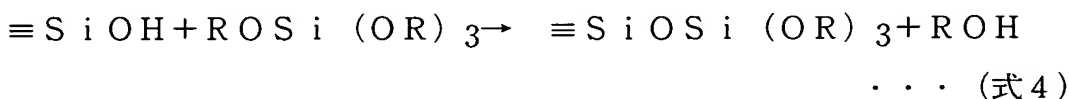
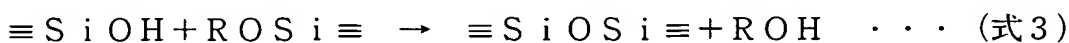
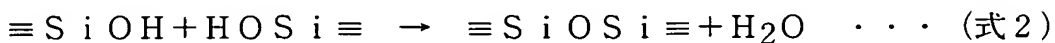
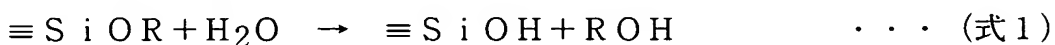
本発明者らは、上記多孔質膜形成用塗布液の開発を目指し鋭意検討を行った結果、特定のケイ酸化合物を酸の存在下で縮合させることにより、半導体製造プロセスに適用可能な機械的強度及び誘電特性を有する多孔質膜形成用組成物及び多孔質膜の製造方法に到達し、本発明を完成した。

**【0021】**

これまで、低誘電率絶縁膜を製造する分野では、殆どの場合、アルコキシシラン化合物又はハロゲン化シラン化合物を原料として、酸又は塩基を触媒として加水分解縮合し低誘電率絶縁膜を製造する方法を提供している。

**【0022】**

しかしながら、従来のシラン化合物を出発原料とした場合、ハロゲン化シラン化合物を原料とした場合、加水分解時に大量の酸が発生し反応液中の pH コントロールが非常に難しく、特定の条件でのみ目的物が得られないため物性の制御が困難である。また、アルコキシシラン化合物を出発原料とした場合、ハロゲン化シランとは異なり反応の制御は容易だが以下のような問題点がある。即ち、加水分解で生成したシラノール基（式 1）はシラノール基同士の縮合（式 2）、シラノール基とアルコキシ基間での縮合（式 3）だけでなく、未加水分解モノマー中のアルコキシ基とも縮合する（式 4）ことが知られている。



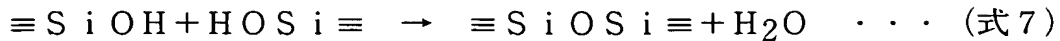
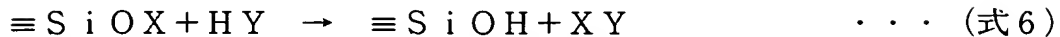
特に、塩基性反応条件では、これらの反応が競争的に進行している。このとき、（式 4）で示される反応が進行していくと、縮合物分子内にアルコキシ基が取り込まれている場合がある。このような反応が僅かでも発生すると、アルコキシ基が分子内に残存し、その部分でのシロキサン結合の 3 次元ネットワークに欠陥が生じる。このアルコキシ基由来の欠陥は、シラノール基が存在すれば加熱処理によって（式 3）のようにシロキサン結合を形成し目的とする塗布膜の強度を向上させることができるが、アルコキシ基の近傍にシラノール基が存在しない場合はシロキサン結合を形成できず（式 5）、塗布膜の強度を低下させる。このようなことから、アルコキシシラン化合物を原料とした低誘電率絶縁膜は、好ましい物性が得られるとは言い難い。

### 【0023】

そこで、本発明では、ハロゲン化シラン化合物及びアルコキシシラン化合物を使用せずに、ケイ酸化合物及び／又はオルガノケイ酸化合物を加えることにより得られる縮合物を含有する塗布液を用いると、良好な物性を有する低誘電率絶縁膜を得ることができることを見出して本発明を完成させた。

## 【0024】

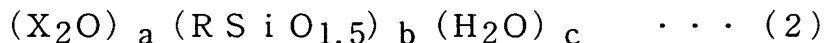
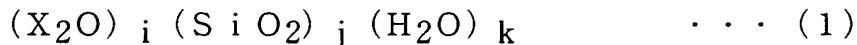
即ち、一般式HYで表される酸をケイ酸溶液に添加していくと、



(式6)に示されるようにケイ酸化合物はケイ酸に変換され、更に酸を加えてpHを下げていくと(式7)に示されているようにケイ酸が縮合し、縮合物を得ることができる。このものは、シラン化合物を出発物質とした縮合物とは異なり分子内にアルコキシ基を持たないため、(式5)に示されるようなアルコキシ基由来の構造欠陥が発生することはなくなり、塗布膜全体の機械的強度を向上させる効果があることを見付け出した。

## 【0025】

本発明は、一般式(1)で示されるケイ酸化合物と一般式(2)で示されるオルガノケイ酸化合物で表される化合物の中から選ばれた少なくとも1種類以上の化合物を酸の存在下で縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を提供する。

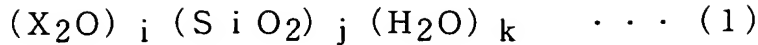


(式中、Xは独立してLi、Na、K、Rb、Cs又は四級窒素オニウムを表し、iとjとkは、独立して $0 < i \leq 1$ 、 $0 < j \leq 1$ 、 $0 \leq k \leq 2$ を満たす数である。Rは独立して水素原子又は有機基を表し、Xは独立してLi、Na、K、Rb、Cs又は四級窒素オニウムを表し、aとbとcは、独立して $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1.5$ を満たす数である。)

また、本発明は、この多項質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、その後の乾燥工程と、乾燥された塗布膜硬化のための加熱工程とを含む多孔質膜の製造方法を提供する。さらに、この多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜を提供する。これらは、半導体製造プロセスに適用でき、優れた誘電特性及び機械的強度を有する層間絶縁膜を提供するものである。

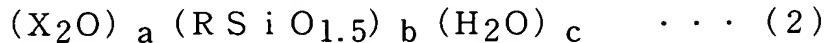
## 【0026】

本発明の半導体装置は、一般式(1)で示されるケイ酸化合物と、



(式中、Xは独立してLi、Na、K、Rb、Cs又は四級窒素オニウムを表し、iとjとkは、独立して $0 < i \leq 1$ 、 $0 < j \leq 1$ 、 $0 \leq k \leq 2$ を満たす数である。)

一般式(2)で示されるオルガノケイ酸化合物と



(式中、Rは独立して水素原子又は有機基を表し、Xは独立してLi、Na、K、Rb、Cs又は四級窒素オニウムを表し、aとbとcは、独立して $0 < a \leq 1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1.5$ を満たす数である。)

の中から選ばれた少なくとも1種類の化合物を酸の存在下で縮合して得られる縮合物及び有機溶媒を含有する多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備えている。具体的には、半導体装置の多層配線の絶縁膜として前記多孔質膜が使用されている。

このようにすると、半導体装置の機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に、多孔質膜が存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

## 【0027】

### 【発明の実施の形態】

本発明に用いられる一般式(1)で示されるケイ酸化合物としては、好ましくは、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸ルビジウム、ケイ酸セシウム、ケイ酸テトラメチルアンモニウムなどのケイ酸塩、メタケイ酸ナトリウムなどを例示することができ、より好ましくはケイ酸テトラメチルアンモニウムである。これらは、ケイ砂、キャボジル(キャボット社製)などのシリカ、加水分解性基を4個有するシラン化合物などのケイ素源とアルカリ分から得ることができるが、これらの方法に限定されるものではない。

## 【0028】

このとき、加水分解性基を4個有するシラン化合物としては、テトラフルオロシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシランなどのテトラハロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラアミロキシシランなどのテトラアルコキシシランなどを例示できるが、これらに限定されるものではない。また、アルカリ分としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの4級窒素オニウム水酸化物などを例示できるが、これらに限定されるものではない。

## 【0029】

このとき得られるケイ酸化合物(1)の組成は、上記ケイ素源と上記アルカリ分及び残存水分により様々な比率になりうる。例えば、ケイ酸ナトリウムでは  $i = 1$ 、 $j = 1$ 、 $k = 0$ 、メタケイ酸ナトリウムでは  $i = 1/9$ 、 $j = 1/9$ 、 $k = 1$ 、ケイ酸テトラメチルアンモニウムでは、 $i = 0.25$ 、 $j = 1$ 、 $k = 0.25$ などを例示することができるが、これらに限定されるものではない。

## 【0030】

一方、本発明に用いられる一般式(2)で示されるオルガノケイ酸化合物としては、好ましくは、メチルケイ酸リチウム、エチルケイ酸リチウム、プロピルケイ酸リチウム、ブチルケイ酸リチウム、アミルケイ酸リチウム、ヘキシルケイ酸リチウム、2-エチルヘキシルケイ酸リチウム、ビニルケイ酸リチウム、フェニルケイ酸リチウム、メチルケイ酸ナトリウム、エチルケイ酸ナトリウム、プロピルケイ酸ナトリウム、ブチルケイ酸ナトリウム、アミルケイ酸ナトリウム、ヘキシルケイ酸ナトリウム、2-エチルヘキシルケイ酸ナトリウム、ビニルケイ酸ナトリウム、フェニルケイ酸ナトリウム、メチルケイ酸カリウム、エチルケイ酸カリウム、プロピルケイ酸カリウム、ブチルケイ酸カリウム、アミルケイ酸カリウム、ヘキシルケイ酸カリウム、2-エチルヘキシルケイ酸カリウム、ビニルケイ



酸カリウム、フェニルケイ酸カリウム、メチルケイ酸ルビジウム、エチルケイ酸ルビジウム、プロピルケイ酸ルビジウム、ブチルケイ酸ルビジウム、アミルケイ酸ルビジウム、ヘキシルケイ酸ルビジウム、2-エチルヘキシルケイ酸ルビジウム、ビニルケイ酸ルビジウム、フェニルケイ酸ルビジウム、メチルケイ酸セシウム、エチルケイ酸セシウム、プロピルケイ酸セシウム、ブチルケイ酸セシウム、アミルケイ酸セシウム、ヘキシルケイ酸セシウム、2-エチルヘキシルケイ酸セシウム、ビニルケイ酸セシウム、フェニルケイ酸セシウム、メチルケイ酸テトラメチルアンモニウム、エチルケイ酸テトラメチルアンモニウム、プロピルケイ酸テトラメチルアンモニウム、ブチルケイ酸テトラメチルアンモニウム、アミルケイ酸テトラメチルアンモニウム、ヘキシルケイ酸テトラメチルアンモニウム、2-エチルヘキシルケイ酸テトラメチルアンモニウム、ビニルケイ酸テトラメチルアンモニウム、フェニルケイ酸テトラメチルアンモニウムなどを例示することができ、より好ましくはメチルケイ酸テトラメチルアンモニウムである。これらは、加水分解性基を3個有するシラン化合物とアルカリ分から得ることができるが、これらの方法に限定されるものではない。

#### 【0031】

このとき、加水分解性基を3個有するシラン化合物としては、メチルトリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブロモシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリフルオロシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリブロモシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリアミロキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、プロピルトリフルオロシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルトリブロモシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、プロピルトリアミロキシシラン、プロピルトリフェノキシシラン、ブチルトリフルオロシラン、ブチルトリクロロシラン、ブチルトリブロモシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン

、ブチルトリプトキシシラン、ブチルトリアミロキシシラン、ブチルトリフェノキシシラン、アミルトリフルオロシラン、アミルトリクロロシラン、アミルトリブロモシラン、アミルトリメトキシシラン、アミルトリエトキシシラン、アミルトリプロポキシシラン、アミルトリプトキシシラン、アミルトリアミロキシシラン、アミルトリフェノキシシラン、ヘキシルトリフルオロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルトリブロモシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリプロポキシシラン、ヘキシルトリプトキシシラン、ヘキシルトリアミロキシシラン、ヘキシルトリフェノキシシラン、2-エチルヘキシルトリフルオロシラン、2-エチルヘキシルトリクロロシラン、2-エチルヘキシルトリブロモシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシルトリエトキシシラン、2-エチルヘキシルトリプロポキシシラン、2-エチルヘキシルトリプトキシシラン、2-エチルヘキシルトリアミロキシシラン、2-エチルヘキシルトリフェノキシシラン、ビニルトリフルオロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリブロモシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ビニルトリアミロキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、フェニルトリフルオロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリブロモシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリプトキシシラン、フェニルトリアミロキシシラン、フェニルトリフェノキシシランなどを例示できるが、これらに限定されるものではない。また、アルカリ分としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリエチルメチルアンモニウム、水酸化メチルトリプロピルアンモニウム、水酸化トリブチルメチルアンモニウムなどの四級窒素オニウム水酸化物などを例示できるが、これらに限定されるものではない。

## 【0032】

このとき得られるオルガノケイ酸化合物(2)の組成は上記シラン化合物と上記アルカリ分及び残存水分により様々な比率になりうる。例えば、メチルケイ酸ナトリウムでは $X = Na$ 、 $R = CH_3$ 、 $a = 1$ 、 $b = 0.5$ 、 $c = 1$ 、メチルケイ酸テトラメチルアンモニウムでは $X = (CH_3)_4N$ 、 $R = CH_3$ 、 $a = 1$ 、 $b = 0.5$ 、 $c = 1$ などを例示することができる。

## 【0033】

このとき使用される一般式HYで示される酸としては、フッ酸、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸等の無機酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸及びリン酸等が挙げられる。さらに、水素イオン型陽イオン交換樹脂を使用することができる。酸の添加量は、原料ケイ酸化合物及び／又はオルガノケイ酸化合物に対しモル比で0.01～1000倍量、より好ましくは0.1～100倍量が用いられる。

## 【0034】

本発明における製造手順を例示すると、ケイ酸化合物及び／又はオルガノケイ酸化合物の水溶液を混合し、そこに必要量の酸を加え、所定の温度及び時間で処理することにより目的の縮合物を得ることができる。得られた縮合物から、反応で副生してくる中和塩は、ろ過、限外ろ過、水洗、イオン交換などの一般的な方法で除去することができる。このとき、酸として水素イオンに交換されている陽イオン交換樹脂を使用すると、アルカリ成分と中和反応した陽イオン交換樹脂を簡単なる過操作で除去できるので、工程が簡略化できるので好ましい。このような中和塩を除去した縮合物に、塗布用の溶剤を加え、反応で使用した水や有機溶媒を減圧蒸留などで除去して目的の塗布液を得ることができる。

## 【0035】

この縮合反応では、必要に応じて有機溶媒を添加しても良い。得られる縮合物の物性は、反応温度や添加される水の量、反応に使用される有機溶剤の種類、原

料のケイ酸化合物、オルガノケイ酸化合物の濃度や種類、添加される酸の種類により変化させることができる。

この縮合反応に使用される溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン等を挙げることができ、これらの混合物もまた使用可能であるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒の添加量は、ケイ酸化合物及び／又はオルガノケイ酸化合物の重量に対して、好ましくは0.1～500倍重量、より好ましくは1～100倍重量である。

### 【0036】

この縮合物を塗布液用途に置換する溶媒としては、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジ

エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジn-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスル

ホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0037】

この縮合反応における反応温度としては通常0℃から縮合反応に使用される溶媒の沸点の範囲であり、好ましくは室温から100℃である。反応時間は、特に限定されないが、通常10分から30時間であり、さらに好ましくは30分から10時間程度行われる。得られた縮合物の好ましい重量平均分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いポリエチレン換算では、10,000～1,000,000である。

#### 【0038】

このようにして得られる縮合物は、示性式で表すとシロキサンポリマーと殆ど同じものを得ることになるが、実際には分子内での縮合がシラン化合物を原料としたシロキサンポリマーとは全く異なっている。即ち、このケイ酸化合物縮合物の溶液にはアルコキシ基が全く存在しないため、焼成工程ではシラン化合物から得られる塗布膜より容易にポリマー分子内及び／又はポリマー分子間で脱水縮合反応が進行し、より機械的に強固なポリマー構造へと変化させることができる。

#### 【0039】

これらの組成物では溶質の濃度を制御しかつ適当な回転数を用いてスピン塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。実際の膜厚としては、通常0.2～1μm程度の膜厚の薄膜が形成されるがこれに限定されるものではなく、例えば複数回塗布することで更に大きな膜厚の薄膜形成も可能である。この際、希釈に用いる溶媒としては、上記、塗布液用に置換する溶媒と同じものを挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して使用することができる。

希釈の程度としては、粘度や目的とする膜厚等により異なるが、通常、溶媒が50～99重量%、より好ましくは75～95重量%となる量である。

#### 【0040】

このようにして形成された薄膜は、乾燥工程（通常、半導体プロセスでプリベークと呼ばれる工程）で、好ましくは、50～150℃に数分加熱することで溶

媒を除去する。乾燥工程の後に、塗布膜を硬化させるための加熱工程を設ける。塗布膜を硬化させるための加熱工程では、好ましくは $150\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ に加熱され、加熱時間は、好ましくは $1\sim 300$ 分、より好ましくは $1\sim 100$ 分である。

#### 【0041】

得られた薄膜は、膜全体に対して機械的強度が大きく、ナノインデンテーションによる測定で硬度として通常 $1\sim 10\text{GPa}$ 、弾性率として $5\sim 50\text{GPa}$ 程度のものが得られる。これは、通常シリコンレジン中に熱分解型ポリマーを添加して、これを加熱によって除去し空孔を形成するタイプの多孔質材料では、硬度として $0.05\sim 2\text{GPa}$ 、弾性率として $1.0\sim 4.0\text{GPa}$ 程度しか得られないことに比較し、極めて機械的強度の大きな薄膜が得られていると言える。

#### 【0042】

本発明の多孔質膜は、特に半導体集積回路における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするに、配線間容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置サイズの縮小と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

#### 【0043】

従来は低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明にかかる多孔質膜を半導体の層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度及び低い比誘電率を有するためにこのような剥離を引き起こさず、高信頼性で高速、しかもサイズの小さな半導体装置を製造することが可能になる。

## 【0044】

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることができる。

## 【0045】

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械的強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

## 【0046】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概略断面図を示す。

図1において、1は基板を示しており、Si基板、SOI（Si・オン・インシュレータ）基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。2はコンタクト層の層間絶縁膜である。3、5、7、9、11、13、15及び17は、配線層の層間絶縁膜である。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7及びM8と呼ぶ。4、6、8、10、12、14及び16はビア層の層間絶縁膜であり、最下層のビア層の層間絶縁膜4から順に上層に向かって、略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6及びV7と呼ぶ。18と21～24は金属配線を示している。同様に同じ模様の



部分は金属配線を示している。19は、ビアプラグであり、金属により構成される。通常銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていてもこれと同じ模様の部分はビアプラグを示している。20はコンタクトプラグであり、基板1の最上面に形成されたトランジスタ（図示外）のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

#### 【0047】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、もしくは、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の層に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層（M1）の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層（V1）の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。

したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。また、本発明の多孔質膜は機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

#### 【0048】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例によ

って制限されるものではない。

#### 実施例 1

テトラメトキシシラン 50 g を 25 重量% テトラメチルアンモニウム水溶液 360 g に加え、60℃、3 時間攪拌した。得られた水溶液をロータリーエバポレーターで 200 g まで濃縮し、ケイ酸テトラメチルアンモニウム水溶液を得た。続いて、メチルトリメトキシシラン 45 g を 25 重量% テトラメチルアンモニウム水溶液 360 g に加え、60℃、3 時間攪拌した。得られた水溶液をロータリーエバポレーターで 200 g まで濃縮し、メチルケイ酸テトラメチルアンモニウム水溶液を得た。これらを混合し、更にエタノール 500 g を加え、55℃ に保ちながら、10% 硫酸 1000 g を 5 時間で加え、そのまま 5 時間温度を保持した。得られた溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 500 g を加え、溶液の重量が 500 g になるまで、50℃ でロータリーエバポレーターを使って濃縮した。この濃縮物に酢酸エチル 400 g 及び超純水 400 g を加え、よくかき混ぜ静置、分液し、縮合物の含有する有機層を得た。この有機層を再びロータリーエバポレーターを使用して 50℃ で 400 g まで濃縮し、目的の塗布液を得た。これを、スピンコーターを用いて、1, 500 rpm で 1 分間回転塗布して 8 インチウェーハー上に成膜した。これを、ホットプレートを用い 120℃ 2 分間加熱したときの膜厚は 8, 000 Å であった。これを 250℃ で 3 分間加熱後、クリーンオーブンをを用い窒素雰囲気下 450℃ で 1 時間加熱した。このときの膜厚は 7, 200 Å であった。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.2、弾性率は 5.1 GPa であった。

#### 【0049】

なお、物性測定方法としては、比誘電率は、自動水銀 CV 測定装置 495-CV システム（日本 SSM 社製）を使って、自動水銀プローブを用いた CV 法で測定し、弾性率は、ナノインデント（ナノインスツルメンツ社製）を使って測定した。

#### 【0050】

#### 実施例 2

実施例 1 の 25 重量% テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに 15% 水酸

化カリウムを用いた以外は同様にして塗布液を得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.1、弾性率は 4.5 GPa であった。

### 【0051】

#### 実施例 3

メチルトリメトキシシラン 45 g を 25 重量% テトラメチルアンモニウム水溶液 360 g に加え、60℃、3 時間攪拌した。得られた水溶液をロータリーエバポレーターで 200 g まで濃縮し、メチルケイ酸テトラメチルアンモニウム水溶液を得た。この溶液に 10 重量% ケイ酸ナトリウム水溶液 400 g 及びエタノール 800 g を加え、55℃ に保ちながら、10 重量% 塩酸 750 g を 4 時間で加え、そのまま 5 時間温度を保持した。得られた溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 500 g を加え、溶液の重量が 500 g になるまで、50℃ でロータリーエバポレーターを使って濃縮した。この濃縮物に酢酸エチル 400 g 及び超純水 400 g を加え、よくかき混ぜ静置、分液し、縮合物の含有する有機層を得た。この有機層を再びロータリーエバポレーターを使用して 50℃ で 400 g まで濃縮し、目的の塗布液を得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このようにして形成された塗布膜の比誘電率は、2.2、弾性率は 5.5 GPa であった。

### 【0052】

#### 実施例 4

10 重量% ケイ酸ナトリウム水溶液 400 g、ナトリウムメチルシリコネート（大崎工業社製）の 5 重量% 水溶液 760 g 及びエタノール 1200 g を加え、55℃ に保ちながら、20 重量% マレイン酸 600 g を 3 時間で加え、そのまま 5 時間温度を保持した。得られた溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル 500 g を加え、溶液の重量が 500 g になるまで、50℃ でロータリーエバポレーターを使って濃縮した。この濃縮物に酢酸エチル 400 g 及び超純水 400 g を加え、よくかき混ぜ静置、分液し、縮合物の含有する有機層を得た。この有機層を再びロータリーエバポレーターを使用して 50℃ で 400 g まで濃縮し、目的の塗布液を得た。これを、実施例 1 と同様の方法で成膜した。このように

して形成された塗布膜の比誘電率は、2.3、弾性率は6.5 GPaであった。

### 【0053】

#### 比較例1

テトラエトキシシラン60g及びメチルトリメトキシシラン30g混合溶液を40%メチルアミン水溶液10g、超純水640g及びエタノール1200gの混合溶液に加え、75℃で4時間攪拌した。この溶液にプロピレングリコールモノプロピルエーテル300gを25℃に加え、そのまま1時間攪拌したのち、反応混合物を40℃で減圧濃縮し塗布液を300g得た。これを、実施例1と同様の方法で成膜し、物性を測定したところ、比誘電率が、2.4、弾性率が3.0 GPaの塗布膜を得ることができた。

### 【0054】

実施例1～4と比較例1の結果を表1に示す。

### 【0055】

【表1】

	ケイ酸化合物	オルガノケイ酸化合物	比誘電率	弾性率 (GPa)
実施例1	ケイ酸テトラメチルアンモニウム	メチルケイ酸テトラメチルアンモニウム	2.2	5.1
実施例2	ケイ酸カリウム	メチルケイ酸テトラメチルアンモニウム	2.1	4.5
実施例3	ケイ酸ナトリウム	メチルケイ酸テトラメチルアンモニウム	2.2	5.5
実施例4	ケイ酸ナトリウム	ナトリウムメチルシリコネート	2.3	6.5
比較例1	-	-	2.4	3.0

### 【0056】

#### 【発明の効果】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いると、容易に、任意に制御された膜厚で、多孔質膜を製造できる。この多孔質膜は、低い誘電率を有し、密着性、膜の均一性、機械的強度に優れる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

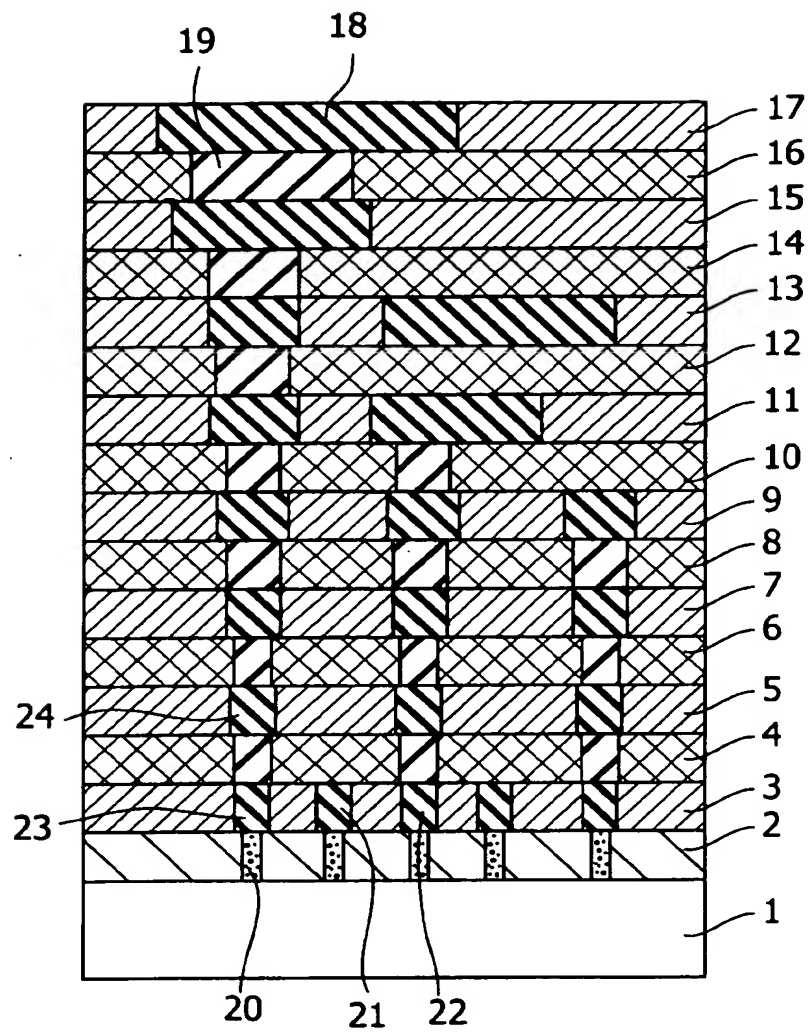
## 【符号の説明】

- 1     基板
- 2     コンタクト層の層間絶縁膜
- 3     配線層（M 1）の層間絶縁膜
- 4     ビア層（V 1）の層間絶縁膜
- 5     配線層（M 2）の層間絶縁膜
- 6     ビア層（V 2）の層間絶縁膜
- 7     配線層（M 3）の層間絶縁膜
- 8     ビア層（V 3）の層間絶縁膜
- 9     配線層（M 4）の層間絶縁膜
- 1 0   ビア層（V 4）の層間絶縁膜
- 1 1   配線層（M 5）の層間絶縁膜
- 1 2   ビア層（V 5）の層間絶縁膜
- 1 3   配線層（M 6）の層間絶縁膜
- 1 4   ビア層（V 6）の層間絶縁膜
- 1 5   配線層（M 7）の層間絶縁膜
- 1 6   ビア層（V 7）の層間絶縁膜
- 1 7   配線層（M 8）の層間絶縁膜
- 1 8   金属配線
- 1 9   ビアプラグ
- 2 0   コンタクトプラグ
- 2 1   金属配線
- 2 2   金属配線
- 2 3   金属配線
- 2 4   金属配線

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常の半導体プロセスに用いられる方法によって、容易に、任意に制御された膜厚の薄膜が形成可能であり、優れた誘電特性及び機械的特性有する多孔質膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】 一般式  $(X_2O)_i (SiO_2)_j (H_2O)_k$  で示されるケイ酸化合物、一般式  $(X_2O)_a (RSiO_{1.5})_b (H_2O)_c$  で示されるオルガノケイ酸化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種類以上の化合物を酸の存在下で縮合して得られる縮合物を含有する塗布液で、半導体製造プロセスに適用可能な機械的強度及び誘電特性をもつ多孔質絶縁膜の製造が可能になった。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 7 0 6 6
受付番号	5 0 3 0 0 5 0 1 5 6 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月27日
-------	-------------

次頁無



【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003- 87066

【補正をする者】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

## 【補正の内容】

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 荻原 勤

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 浅野 健

## 【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 岩淵 元亮

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中川 秀夫

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

**【氏名】** 笹子 勝

**【その他】** 上記発明者、中川 秀夫の住所又は居所の訂正変更は事務処理上の行き違いにより、住所又は居所：大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内と記載すべきところ、誤って記載してしまいました。ここに、変更訂正いたします。

**【プルーフの要否】** 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 8 7 0 6 6
受付番号	5 0 3 0 0 6 0 8 5 5 7
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6 9 9 6
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 7 日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成15年 4月14日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 7 0 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 8 7 0 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社